

# PRECISION PROCESSING METHOD FOR SILICON

Publication number: JP5217961 (A)

Publication date: 1993-08-27

Inventor(s): MORIMOTO TAKASHI +

Applicant(s): NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE +

Classification:

- international: B81C1/00; C23F4/00; H01L21/302; H01L21/3065; B81C1/00; C23F4/00; H01L21/02; (IPC1-7): C23F4/00; H01L21/302

- European:

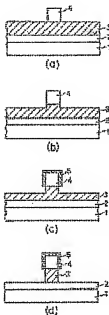
Application number: JP19920056010 19920207

Priority number(s): JP19920056010 19920207

Abstract of JP 5217961 (A)

PURPOSE:To make compatible both advantages of an organic film resist and an SiO<sub>2</sub> film for a micro processing mask in a process of etching silicon.

CONSTITUTION:When plasma etching is applied to a silicon film 3 on a wafer 1 with the pattern of an organic resist 4 used as a mask, the surface of the resist 4 is coated with a silicon oxide containing silicon and oxygen deposited as a reaction product in that etching process. Although the thickness of a coat layer is very small, it completely shields a plasma and a resist, and it shows a similar effect to what is brought by using a silicon oxide film for an etching mask. That is, the etch rate of a silicon oxide is almost zero with the mixed gas plasma of a halogenide gas and oxygen, so that the coat layer continues to shield a plasma and a resist in a process of etching. Therefore, in spite of the progress of etching, the size and the thickness of an etching mask do not change and besides the reaction product deposited from a resist in a process of etching has no influence upon the plasma.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

特開平5-217961

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/302

C 2 3 F 4/00

識別記号

庁内整理番号

J 7353-4M

A 8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-56010

(22)出願日

平成4年(1992)2月7日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 森本 孝

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

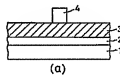
(74)代理人 弁理士 山川 政樹

## (54)【発明の名称】 シリコンの精密加工方法

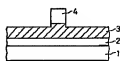
## (57)【要約】

【目的】 シリコンのエッチングにおいて、その微細加工用マスクとしてそれぞれ持つ有機膜レジストとSIO<sub>2</sub>膜の利点を両立させるようにする。

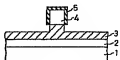
【構成】 ウエハ1上のシリコン膜3を有機レジスト4のボタンをマスクとしてプラズマエッチングする際、そのエッチングにおいて反応生成物として析出するシリコンと酸素を含むシリコン酸化物5でレジスト4表面をコートする。このコート層の膜厚は極めて薄い。プラズマとレジストを完全に遮蔽し、シリコン酸化物膜をエッチングマスクとしているのと同様の作用がある。すなわち、ハロゲン化ガスと酸素の混合ガスプラズマではシリコン酸化物のエッチレートが零に近いので、上記コート層はエッチング中もレジストとプラズマを遮断し続ける。そのため、エッチングの進展にかかわらずエッチングマスクの寸法及び膜厚は変化せず、エッチング中にレジストからの反応生成物のプラズマ中への影響もない。



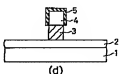
(a)



(b)



(c)



(d)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウエハ主面上にシリコン層とレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして、そのレジスト表面にシリコンと酸素を含む化合物が析出する条件で前記シリコン層をプラズマエッチングする工程とからなることを特徴とするシリコンの精密加工方法。

【請求項2】 請求項1において、ハロゲン化シリコンを含む混合ガスを用いてプラズマエッチングを行うことを特徴とするシリコンの精密加工方法。

【請求項3】 絶縁膜上にシリコン電極パターンをレジストをマスクとして加工する方法において、前記レジスト表面にシリコンと酸素を含む化合物が析出する条件で、あらかじめ前記シリコン電極をプラズマエッチングする工程と、この工程によりエッチングされたシリコン電極の側壁を酸素ガスプラズマにより酸化させる工程と、しかる後にシリコン電極を再びプラズマエッチングする工程とからなることを特徴とするシリコンの精密加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体製造方法およびマイクロマシン製造方法に係わり、具体的にはシリコン層の精密エッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えばMOS形成積層回路の進展において、パターン寸法の微細化がなされているが、加工精度も微細化にもなって向上する必要がある。一般論として加工精度の向上には、レジストのパターン精度向上と異方性プラズマエッチング時の寸法変換差減少が必要である。このうち、異方性プラズマエッチングによる寸法変換差はエッチングマスクとなるレジスト側のエッチング中の寸法変化量と被エッチング膜側の寸法変換量の両方に依存している。

【0003】 従来、異方性プラズマエッチング法として反応性イオンエッチング法やECRプラズマエッチング法が開発されている。プラズマエッチング時のマスクには、光リソグラフィ技術でパターンニングされてなる有機膜レジストが主に使用され、シリコンやアルミニウム系合金の電極パターンの異方性プラズマエッチングがハロゲンガスを用いて行われている。こうしたエッチングにおいては、下地の絶縁膜がエッチングにより露出した後でも、エッチング残渣物の除去や加工精度の向上の観点からさらにエッチングを追加が生ずる場合があり、電極材料に対するマスク材料ならびに下地絶縁膜とのエッチレート比の向上が必要である。

【0004】 特にMOSトランジスタのゲート長が0.2μm程度に微細化するとゲート酸化膜厚は5nm程度まで薄くなるため、ゲート電極加工において追加エッチング中に5nmと薄い酸化膜がエッチングされ、基板の

シリコンまでエッチングされる可能性が生じる。この可能性を除去するにはゲート電極材料とゲート酸化膜のエッチレート比として、主面の凹凸にもよるが100以上あることが望ましい。このため、イオン衝突エネルギーの高い反応性イオンエッチング法においては、ハロゲン化ガスとして臭化水素（以下、HBrと記す）が用いられる。

【0005】 HBrによって達成された反応性イオンエッチングではシリコンと下地となるSiO<sub>2</sub>とのエッチング選択比の最大値としては、有機レジストをエッチングマスクとする場合とSiO<sub>2</sub>膜をエッチングマスクとする場合とで異なり、有機レジストマスクでは50~100、SiO<sub>2</sub>膜マスクでは300程度になっている。この差は、有機レジストマスクからの反応生成物が下地酸化膜のエッチング反応に影響しているためと考えられている。

【0006】 SiO<sub>2</sub>膜マスクを使用した場合、HBrと酸素の2元ガスプラズマにより3000まで選択比の向上がなされることが報告されている。このようにSiO<sub>2</sub>膜マスクはシリコンと下地のSiO<sub>2</sub>との間に高い選択比を実現するが、有機レジストをマスクとして使用する場合よりも、確実な工程数が増加すること、及び主面の凹凸によっては段差部分のSiO<sub>2</sub>膜がSiO<sub>2</sub>膜マスクのパターン形成のための異方性エッチングにおいて除去しきれず、エッチ残渣の原因になることから、有機レジスト並みの簡易性、汎用性はない。

【0007】 一方、有機レジストマスクを用いたエッチングにおいては、前述の選択比の問題以外にも、エッチング中におけるその膜厚と寸法の減少量がSiO<sub>2</sub>膜マスクと比較して多い、ハロゲン化ガスとしてHBrを用いると塩素を用いた場合と比べてこの点では有利となるが、HBrは塩素よりエッチレートが低いという欠点を有する。さらに、HBrではレジストのサイドエッチングが少ないので、有機レジストマスクの側面を異方性イオンが反応性スパイクすることによるレジスト側面に平行して局所的に発生する下地酸化膜表面のレジスト反応生成物の汚染箇所が固定される結果となり、その部分で下地酸化膜のエッチレートが特別大きくなるという欠点もある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 微細加工用のマスクとしては、有機レジストが有するエッチングマスクとしての簡易性と汎用性、およびSiO<sub>2</sub>膜マスクの微細加工用マスクとしての高洗浄性と高エッチ耐性の両方を満足するマスクが望ましい。本発明は以上の点に鑑みてなされたものであり、その目的は、有機膜レジストの極表面のみを酸化膜でコートすることにより、上述した有機膜レジストとSiO<sub>2</sub>膜の利点を両立させるシリコンの精密加工方法を提案することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ハロゲン化ガスと酸素の混合ガスによるシリコンのプラズマエッチングでは、反応生成物がプラズマ中及び固体表面で再反応し、シリコンのエッチャントであるハロゲンの再生およびウエハ主面上への再反応物の析出が発生すると言う下記に示す発見から生じたものである。但し、ここに言うプラズマとはプラズマ本体及びシース領域を含めた総称である。

【0010】ECRプラズマエッチング装置で $\text{SiO}_2$ 膜上のシリコン層のエッチングを塩素と酸素の混合ガスで行う場合、酸素混合比を増加させるとシリコンのエッチレートは殆ど変化しないが、 $\text{SiO}_2$ 膜のエッチレートは減少するので、シリコンと $\text{SiO}_2$ 膜とのエッチング選択比が大幅に増加し、自然酸化膜上に堆積したシリコン膜のみをその自然酸化膜をエッチングすることなく、異方性エッチングすることが可能である。この場合、酸素分圧の増加量には閾値が存在し、閾値以上の酸素分圧ではシリコンはエッチングされない。この閾値はシリコンエッチングの当初から塩素と酸素の混合ガスを使用する場合と、シリコンを予め塩素でエッチングし、途中から酸素を添加する場合とは異なっており、途中から酸素を添加する方が大きい閾値が得られる。

【0011】また、ウエハ主面のシリコンエッチ面積比をレジストのパターンニングにより調整した場合は、酸素分圧の幅値はシリコンエッチ面積比に依存し、シリコンエッチ面積比の大きい方が酸素分圧の閾値が大きくなる傾向を示す。これは、酸素を添加する時点においてプラズマ中及び固体表面に依存するシリコンと塩素との反応生成物が酸素と反応して再び塩素を再生する過程が存在すること、及びその再生量はシリコンのエッチングによって供給されたシリコン塩化物の量に依存することを示していると考えられる。

【0012】また、塩素と酸素の混合ガスでシリコンのエッチングを行った後の下地の酸化膜の膜厚は、酸素添加量を増加させることにより当初膜厚より増加する。これはシリコンの塩化物としてプラズマ中に一旦気化した反応生成物が、プラズマ中及び下地酸化膜表面で酸素と再反応しシリコン酸化物となって堆積したためである。このように、塩素と酸素の混合ガスでシリコンをエッチングすると、エッチングされているシリコン面以外の部分に再反応したシリコン酸化物が堆積するという現象がある。

【0013】さらに、塩素の代わりにHBrを使用した場合、例えば0.15mTorr、酸素混合比5%ではシリコンエッチングを行うと酸素ラジカルによるレジスト剥離が全く行えない程度まで、レジスト表面に析出物があつた。このウエハを0.5%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>液、22℃に10秒間浸し、水洗後に同様のレジスト剥離処理をするとレジストは通常のレートで完全にエッチングされる。上記フッ酸液はシリコン熱酸化膜を0.08nm毎秒の速度でエ

ッチングする。またHBrに酸素を微量添加するだけで、Siのエッチレートは大幅に増加する。これらの結果は、シリコンのエッチングによる生成物のシリコン酸化物がプラズマ中および固体表面で酸素と再反応し、多量の酸素ラジカルおよびシリコン酸化物を生成することによるものと考えられる。すなわち、異方ラジカルはシリコンのエッチレートを増加させ、シリコン酸化物はエッチングされているシリコン面以外のウエハ主面に析出し、とりわけレジスト表面に析出したシリコン酸化物はエッチング阻止膜として作用すると考えられる。

【0014】以上示した、ハロゲン化ガスと酸素ガスとの混合ガスプラズマによるシリコンのエッチング状態におけるシリコンのハロゲン化合物と酸素との反応については、シリコンとの化学結合における結合エネルギーの強弱で予想できる。すなわち、シリコンと酸素間の結合エネルギーで規格化すると、シリコンと塩素間の結合エネルギーは約0.9前後、シリコンと臭素間の結合エネルギーは約0.8であり、シリコンと臭素間の化学結合はシリコンと塩素間の化学結合よりも弱いので酸化しやすい。そのため、プラズマ中及び固体表面のシリコンの臭素化合物の酸化によって臭素の再生量が多くなり、シリコンのエッチレートが増加するとともに、シリコン酸化物の析出量も増加するものと考えられる。

【0015】本発明は上記の現象を利用し、シリコンエッチング工程にHBrと酸素の混合ガスプラズマによるシリコンエッチングを含めることにより、有機レジストパターンの表面をシリコン酸化物でコーティングし、プラズマにとっては有機レジストパターンがあたかも酸化膜マスクのように振る舞うことを特徴とする。さらに、本発明は、HBrと酸素の混合ガスのエッチング直前にハロゲンガスによるシリコンエッチングを先行させることにより、最初からHBrと酸素の混合ガス比でシリコンをエッチングできる以上の酸素分圧でシリコンをエッチングし、有機レジストへのシリコン酸化物の析出レートをコントロールすることを特徴とする。

【0016】

【作用】本発明のエッチング方法では、レジスト表面にシリコン酸化物をコーティングする。コーティング層の膜厚は極めて薄い、プラズマとレジストを完全に遮断し、あたかもシリコン酸化物膜をエッチングマスクといているのと同様の作用がある。すなわち、ハロゲン化ガスと酸素の混合ガスプラズマではシリコン酸化物のエッチレートが零に近いので、上記コーティング層はエッチング中もレジストとプラズマが遮断し続ける。そのため、エッチングの進展にかかわらずエッチングマスクの寸法及び膜厚は変化しない。また、エッチング中にレジストからの反応生成物のプラズマ中への影響がなく、下地酸化膜のエッチレートの低下が抑制される。

【0017】本発明により、有機レジストをエッチングマスクに使用することによる工程の簡易性と主面の凹凸

の影響を受けにくいという汎用性を利用でき、かつ有機レジストをエッチングマスクに用いることによる欠点であるエッチング中にエッチングマスクが減少することと、下地膜エッチを加速させるという2つの欠点を抑制することが同時になされる。

#### 【0018】

##### 【実施例】

##### 実施例1

図1は、本発明によるシリコンの精密加工方法の第1の実施例を工程順に説明するための原理図である。ウエハ1の主面にはシリコン酸化膜2、シリコン膜3が形成されており、電極となるシリコン膜3上にはリソグラフィ技術にて有機レジスト4がパターンニングされている(図1(a))。このウエハ1主面を、例えばBCRプラズマエッチング装置において、HBrガスを0.15mTorr、マイクロ波入力400Wのプラズマに曝してシリコン膜3をエッチングする(図1(b))。シリコン膜3のエッチング途中にHBrガスに酸素ガスを5%添加し、シリコンをエッチングすると同時に有機レジスト4上にシリコン酸化膜5をコーティングする(図1(c))。但し、シリコン酸化膜5はシリコン膜3のエッチングにより形成されてなる側面にも析出する可能性があるが、確認できないこと及び本発明には本質的でないことから、図示しない。

【0019】ついで、プラズマガスを塩素ガスと酸素ガスの混合ガスに変換し、シリコン膜3のエッチングを続けると、シリコン酸化膜2が露出し、シリコン膜3のパターンニングが終了する(図1(d))。この段階でシリコンのエッチングを行う塩素と酸素の混合ガスではシリコン酸化物のエッチレートは零に近い条件でエッチングすることが可能であるので、有機レジスト4表面にコーティングされたシリコン酸化膜5は有機レジスト4がプラズマ中に曝されることを防止する。また、シリコン膜3の加工終了後のレジスト除去法としては、希フッ酸に数秒間浸漬し、水洗の後、通常のレジスト剥離工程でレジストを完全に除去することができる。

【0020】このように、有機レジスト4をシリコン酸化膜5でコーティングした結果、以後のシリコン膜3のエッチングにおいて有機レジスト4の膜減りが防止され、有機レジスト4のサイドエッチングによる寸法減少がなくなるとともに、有機レジスト成分のプラズマ中への汚染が無くなるので、シリコンと酸化膜とのエッチング選択比が上昇するという特徴を有している。

【0021】また、最初に酸素を添加せず、ハロゲン化ガスのみでシリコンをエッチングすることにより、シリコン表面の自然酸化膜の影響を無くすることが可能となる。さらに、シリコン表面もしくはプラズマ中にシリコンのハロゲン化物が存在している間に酸素を添加することにより、シリコンのハロゲン化物が酸素と反応してシリコンのエッチャントであるハロゲンが再生するため、

シリコンのエッチングが進行する酸素濃度の範囲が拡大し、酸素濃度に依存するシリコン酸化物の析出レートのコントロール幅が拡大するため、この方法の適用できる範囲としても拡大するという特徴を有している。ここで、HBrは吸着水分の影響を受け易いので、図1(b)のシリコンエッチングは塩素ガスを用いても良い。6弗化硫黄等の還元性ガスをを用いても良い。また、極微量の酸素を添加していても良い。

##### 【0022】実施例2

図2は、本発明の第2の実施例を示す断面図である。図1の実施例との相違点は、図2(d)(図1(d)に相当)のシリコン膜3が垂直にエッチされた時点において、酸素ガスプラズマによりシリコン側壁を酸化してシリコン酸化膜6を形成し(図2(e))、続いてシリコンのエッチングを塩素で継続する(図2(f))という点である。レジスト4表面はシリコン酸化膜5、6によってコーティングされているので、酸素ガスプラズマの影響を受けない。

【0023】また、塩素ラジカルは50℃以上の温度ではシリコン酸化膜6を拡散してシリコン膜3のサイドエッチングが発生するが、50℃以下の温度では酸化膜を介してのエッチレートはほぼ零に近くなる。従って、ウエハ温度が50℃以下の温度で塩素ガスプラズマによりエッチングすれば、ウエハ主面に垂直なシリコン側面はシリコン酸化膜6で覆われているのでエッチングを受けないが、プラズマに直接曝される水平な部分ではイオンのエネルギーと流速が十分に大きいので、いわゆるイオンアシストエッチング作用で表面のシリコン酸化膜7が塩素によってエッチングを受け、さらにシリコン膜3aのエッチングが進行する。

【0024】この場合、レジスト4上のシリコン酸化物もシリコン酸化膜7と同様にウエハ主面に水平であるのでエッチング中に除去され、レジスト4の頂上部分はプラズマに曝される。このため、プラズマ雰囲気にはレジスト4からの反応生成物が含まれ下地シリコン酸化膜2のエッチングレートは増加するという欠点がある。しかし、レジスト4側面はシリコン酸化膜5、6でコーティングされているので、レジスト寸法の減少は抑えられ、さらに、有機レジスト4では通常生ずる現象であるレジスト側壁がスパッタされてレジストパターンと平行に局所的に下地シリコン酸化膜2の表面を汚染し、その部分で下地シリコン酸化膜2のエッチレートを大きく増加する現象を防止できる。

【0025】図2(f)においては、シリコン酸化膜のエッチングが進む程度に微量の酸素を添加しても良いし、表面のシリコン酸化膜7を塩素で除去してから酸素を添加しても良い。側壁のシリコン酸化膜6よりもプラズマに直接曝されるシリコン酸化膜7のエッチレートが大きいことを利用できるためである。また、塩素の代わりにはHBrを使用しても良い。

## 【0026】実施例3

図3は、本発明の第3の実施例を示す断面図である。図1との相違点は、シリコン膜3のエッチングの当初から、ECRプラズマエッチング装置においてHBrと酸素と四塩化矽素の混合ガスでシリコンをエッチングする(図3(b))。四塩化矽素はシリコン表面の自然酸化膜をエッチングするとともに、酸素ガスとの反応やプラズマ中の衝突反応により塩素ラジカルを供給しシリコンをエッチングする。また、HBrとシリコンの反応物であるシリコン化合物は酸素により酸化されて臭素を再生するとともに、シリコン酸化物となりレジスト表面に析出する。続いて、ガスを塩素ガスと酸素ガスの混合ガスに変換し、シリコン膜3のエッチングを続けると、シリコン酸化膜2が露出し、シリコン膜3のパターンニングが終了する(図3(c))。また、図3(b)において、四塩化矽素の代わりに四臭化矽素を使用しても良い。

【0027】なお、上記実施例はECRプラズマ装置を用いて説明したが、これはECRプラズマ装置においてはイオンの衝突エネルギーが低くシリコンと酸化膜とのエッチング選択比が得易い点、かつイオン化率が高いので再反応の効果が生じやすい点からである。本発明は、ECRプラズマ装置に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の装置に適用可能であることは勿論である。

【0028】また、上記実施例ではシリコン膜のエッチングの場合について説明したが、シリコン基板のエッチングにも適用できることは勿論である。さらに、エッチング対象膜としてはシリコン膜に限らず、シリコン膜を含む膜構成であればよく、例えば金属シリサイドとシリコンの2層膜であっても良いことは勿論である。また、エッチングマスクとしては有機レジストに限定されるも

のではなく、無機レジストでも良いことは言うまでもない。

## 【0029】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、レジストパターンをマスクとしてそのレジスト表面にシリコンと酸素を含む化合物が析出する条件でシリコンをプラズマエッチングすることにより、プラズマエッチング中のレジストマスクの膜減り及び寸法減少および固体表面のレジストからの汚染が防止できる。したがって、簡易性と汎用性に優れる通常の有機レジストを用いたリソグラフィ技術でも、シリコン膜の高精度加工、下地酸化膜との高エッチング選択比加工が可能になる。その結果、製造工程の大幅な変更なしで、集積回路の高性能化が可能になり、マイクロマシンに適用すればその微細化が可能になる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるシリコンの精密加工方法の第1の実施例を工程順に説明するための構造断面図である。

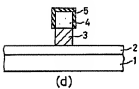
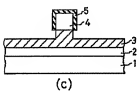
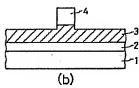
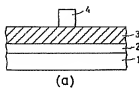
【図2】本発明による第2の実施例を説明するための構造断面図である。

【図3】本発明の第3の実施例を説明するための構造断面図である。

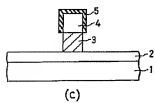
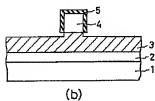
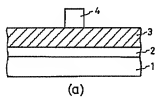
## 【符号の説明】

- 1 ウエハ
- 2 絶縁膜
- 3 シリコン膜
- 3a シリコン膜
- 4 有機レジスト
- 5 シリコン酸化物
- 6 シリコン酸化膜
- 7 シリコン酸化膜

【図1】



【図3】



【図2】

